

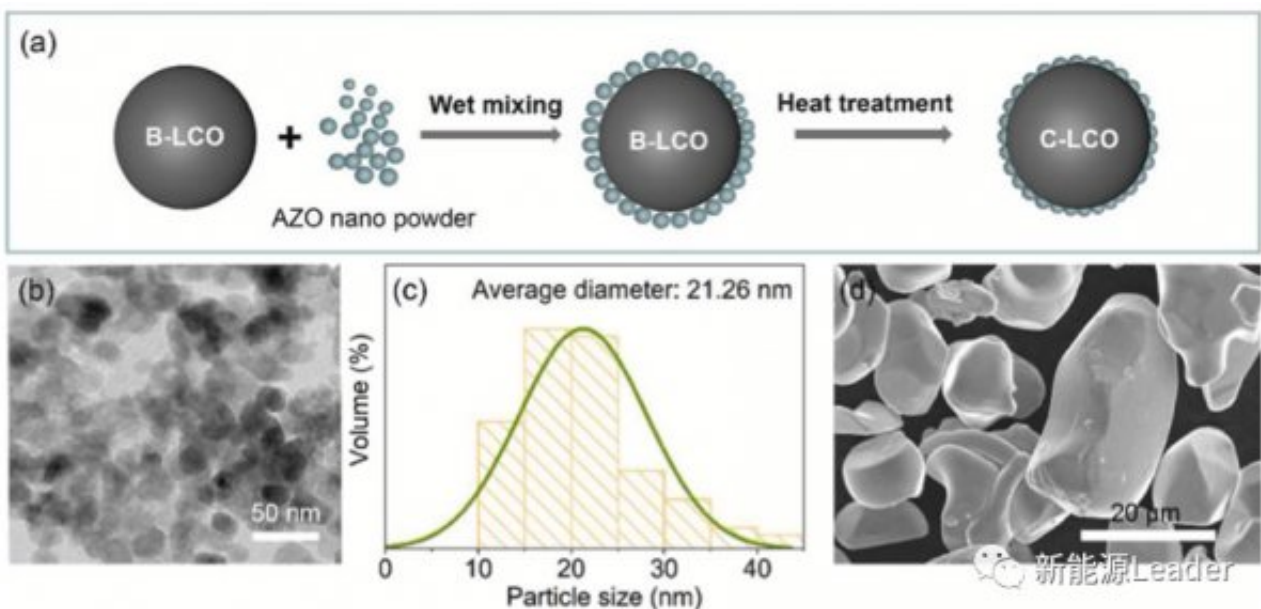
4.5V高电压长寿命钴酸锂

钴酸锂材料作为最早商业化的锂离子电池正极材料具有电压高、压实密度高等优点，是一种理想的锂离子电池正极材料，但是在常规4.2V左右的充电电压下，钴酸锂材料的容量仅为140mAh/g左右，远远无法满足高比能锂离子电池的需求，提升充电电压能够有效的提升钴酸锂材料的容量，但是也会导致钴酸锂材料的晶格稳定性降低，影响电池的循环性能。

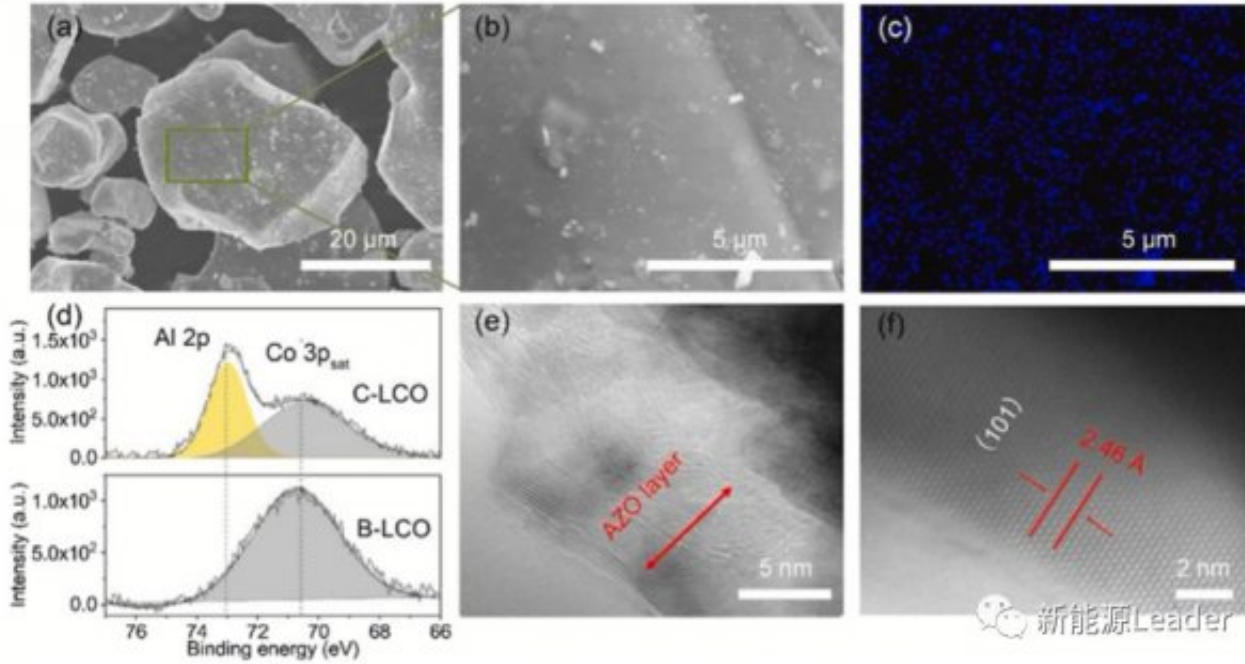
掺杂和表面包覆是改善钴酸锂材料在高电压下循环性能的有效方法，近日，中科院物理所陈立泉院士与Kaihui Nie（第一作者）、李泓（通讯作者）和Jie-Nan Zhang（通讯作者）等人通过对LCO材料进行Al掺杂氧化锌（AZO）表面包覆处理的方式显著提升了LCO材料在4.5V（vs Li+/Li）高电压的循环稳定性，并保持率优异的倍率性能。

表面包覆能够有效的提升钴酸锂材料在高电压下的稳定性，但是常规用于包覆的氟化物、磷酸盐、氧化物等类型的材料自身电子导电性较差，因此包覆后会对材料的倍率性能产生一定的影响，而Al掺杂氧化锌材料具有理想的电子导电性，并且能够与LCO进行晶格适配，是一种理想的表面包覆材料。

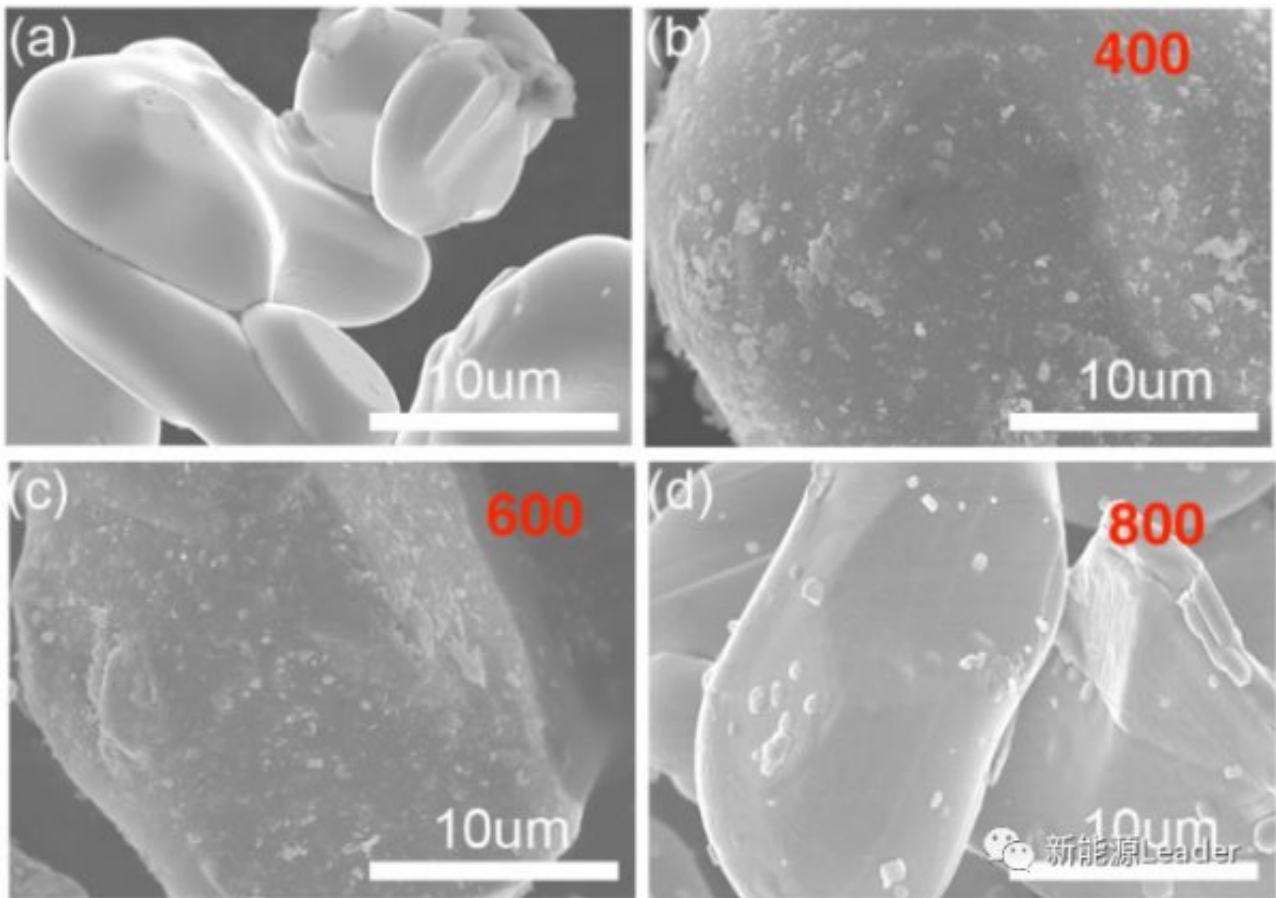
在该项研究中作者通过湿混的方式在LCO颗粒表面均匀的包覆了一层Al掺杂氧化锌（AZO）材料，具体方法为将LCO与AZO在酒精中进行研磨，然后分别在400、600和800℃下进行焙烧处理。



下图为经过AZO表面包覆后的LCO材料的形貌（LCO材料表面包覆了1%的AZO），从图中能够看到包覆后LCO颗粒表面变得粗糙，EDS分析表明LCO颗粒表面均匀的分布了一层Zn元素，这表明AZO在LCO颗粒的包覆层是非常均匀的。通过高分辨率的TEM可以看到，LCO颗粒的表面包覆层的厚度在10nm左右。



焙烧温度会对材料表面包覆层的厚度和形貌产生显著的影响，下图为不同温度下焙烧处理后的正极材料的形貌，根据分析随着焙烧温度的升高，材料表面包覆层的厚度呈现逐渐下降的趋势，这主要是因为随着温度的升高，两种材料之间的扩散增加。特别是在800 °C下，一方面两种材料之间的扩散加剧，同时AZO材料的团聚现象也明显增加，这使得LCO材料的表面包覆层变得不连续，相比之下600 °C下获得表面包覆层形貌和包覆的完整性最好。



下图为表面包覆后在不同的温度下焙烧后的LCO材料的拉曼光谱，由于拉曼光谱的穿透深度较深，因此光谱中反应的主要是LCO材料的结构，图中位于486/cm和596/cm两处特征峰为LCO的特征峰，从图中可以看到不同温度下焙烧处

理后的LCO材料晶体结构并没有发生显著的变化。在435/cm附近反应AZO材料的特征峰随着温度的升高逐渐变弱。

根据下图b中所所示的XRD结果，我们可以计算LCO材料的晶胞参数（结果如下表所示），从表中我们能够看到随着焙烧温度的提升，LCO材料的晶胞参数逐渐增大，上述的现象都表明随着焙烧温度的升高，AZO和LCO之间的扩散显著增加。

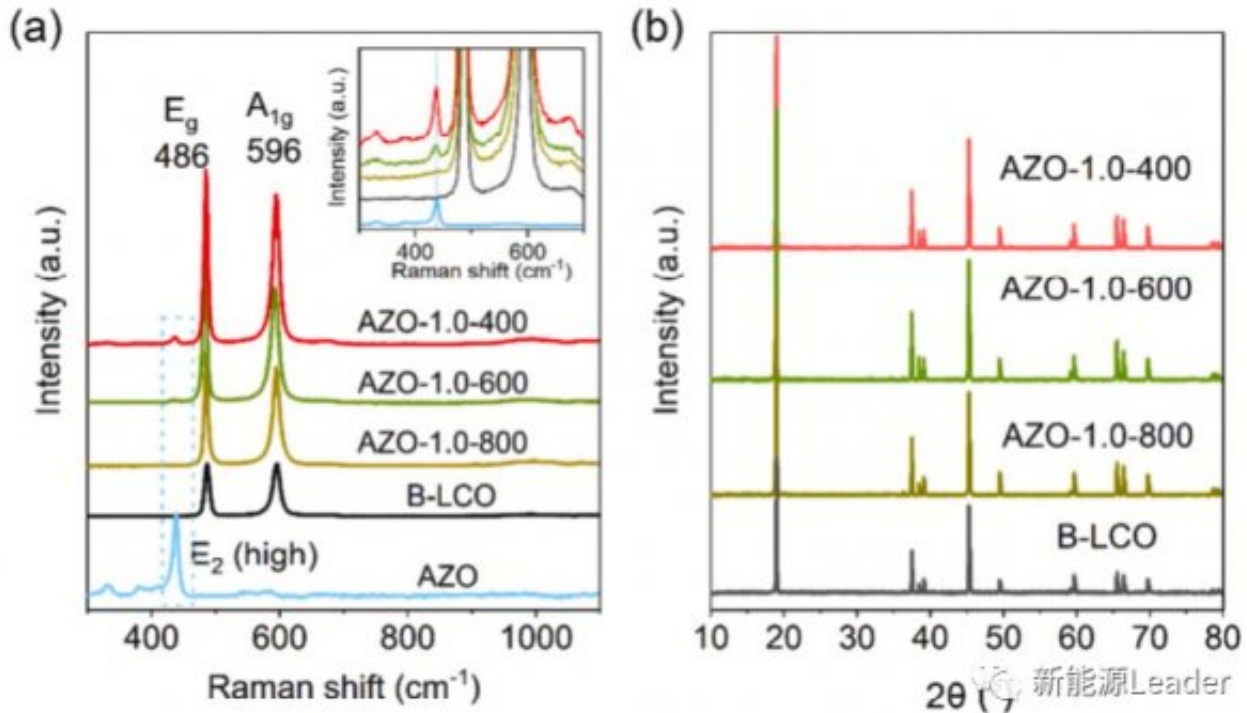
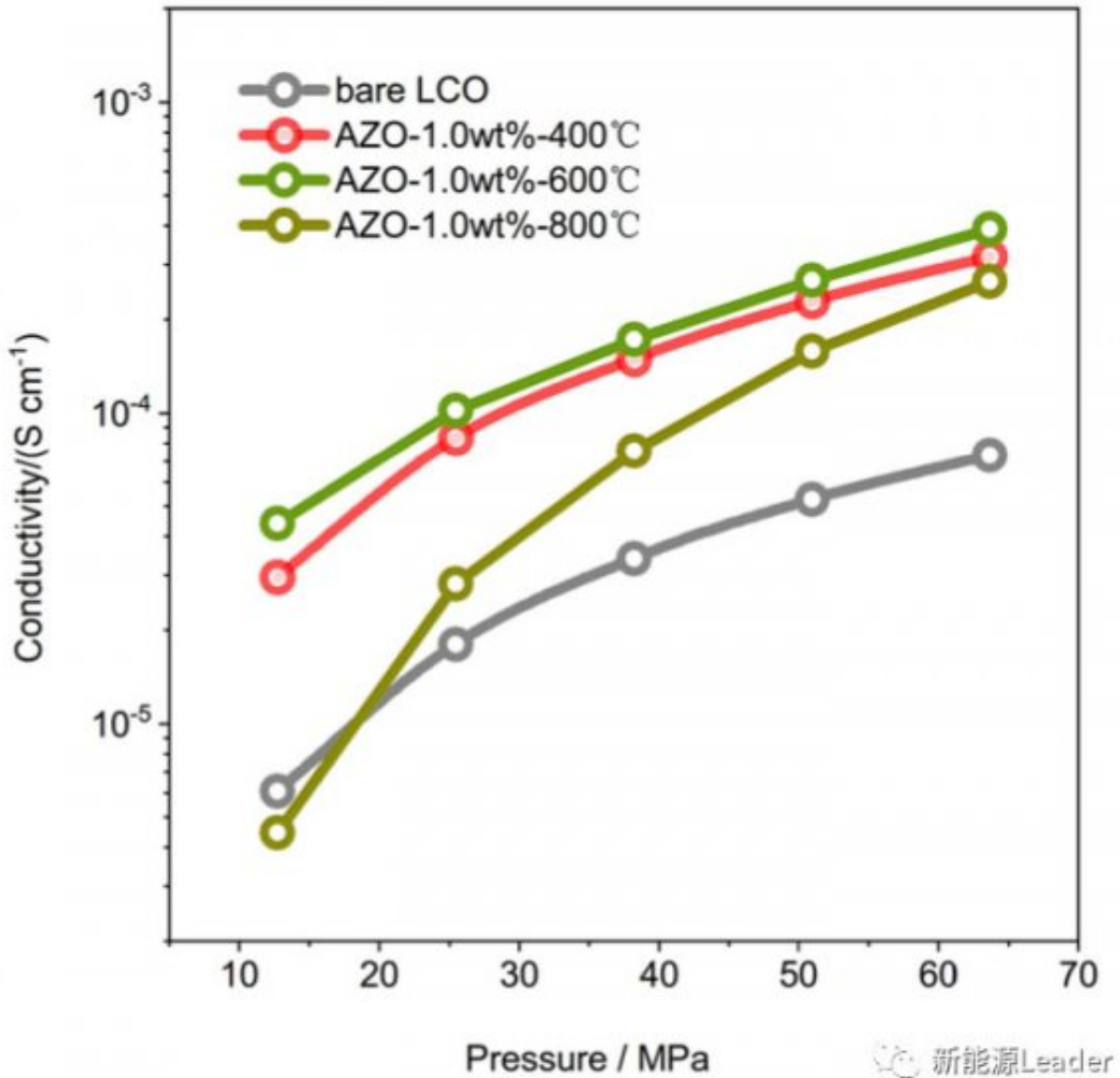


Table 1
Summary of physical and electrochemical parameters of B-LCO and AZO coated LCO samples. For the capacity of coated samples will undergo an activation process in the first few cycles, the highest specific capacity during cycling is also given in table.

Sample	Electronic conductivity/ $S\ cm^{-1}$ (64 Mpa)	Lattice parameters		1st discharge capacity (Highest capacity)/mAh g^{-1}	Capacity retention after 100 cycles	Rate capability/ (8C/0.1C)
		a/ \AA	c/ \AA			
B-LCO	7.32×10^{-5}	2.8159	14.0504	187.6(187.6)	54.70%	1.00%
#400	3.19×10^{-4}	2.8164	14.0534	174.5(176.8)	93.30%	34.30%
#600	3.92×10^{-4}	2.8174	14.0578	174.7(180.8)	97.40%	54.70%
#800	2.66×10^{-4}	2.8200	14.0703	169.9(176.7)	88.70%	41.90%

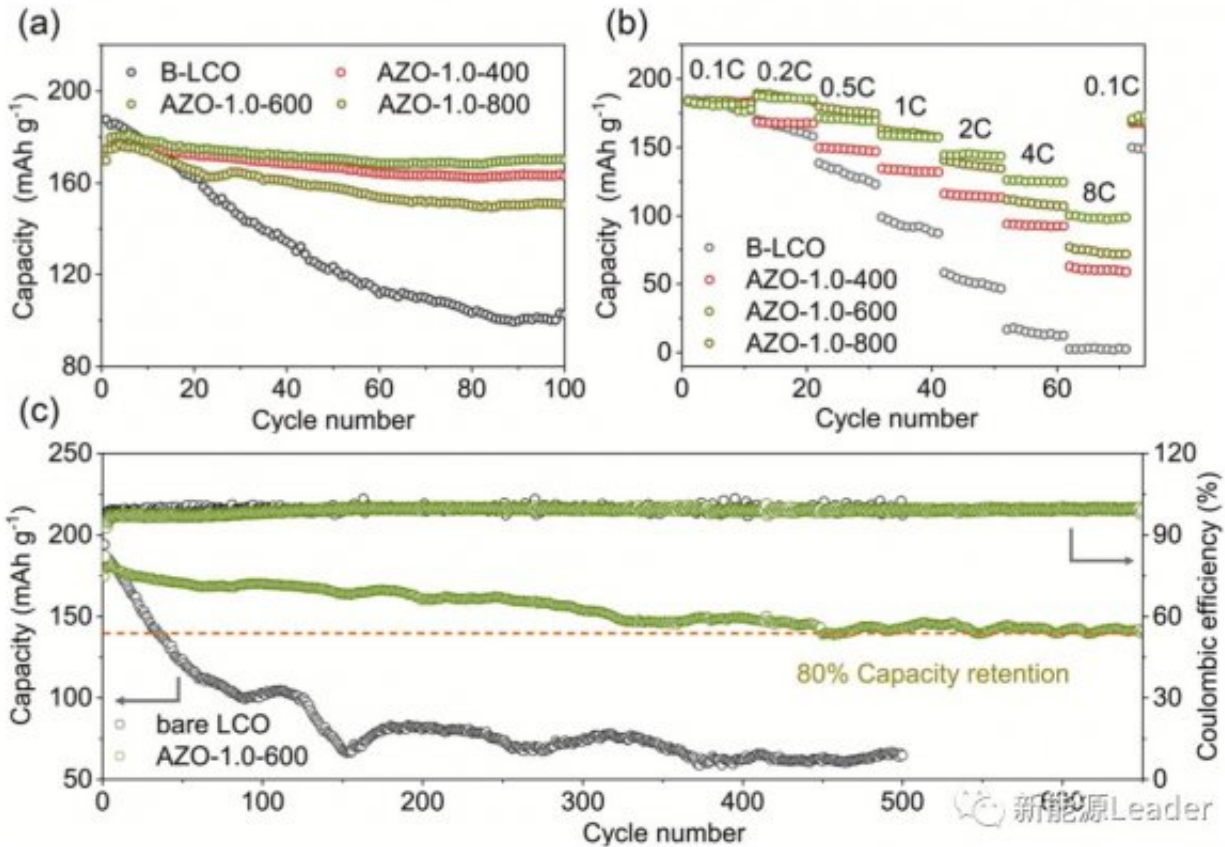
常规的表面包覆层会导致材料的电子电导率降低，因此作者对比了包覆后的LCO和未包覆的LCO材料的电子电导率，从下图的测试结果可以看到，表面包覆后的LCO材料比未包覆的材料电子电导率高3个数量级。



新能源Leader

下图为包覆处理和未包覆的LCO材料的电性能测试结果，从下图a能够看到表面包覆处理后的LCO材料在循环性能上得到了显著的提升（3.0-4.5V，0.2C），其中600℃焙烧处理的后包覆LCO材料循环性能最好，因此包覆后的最佳焙烧温度为600℃。下图b为倍率性能测试结果，可以看到600℃焙烧处理的LCO材料的倍率性能也是最好的。

下图c中作者对比了600℃热处理后的包覆材料和未包覆材料的长期循环性能，从图中能够看到在经过500次循环后，包覆处理的LCO材料容量保持率为81.8%，而未包覆的材料容量保持率仅为34.6%。



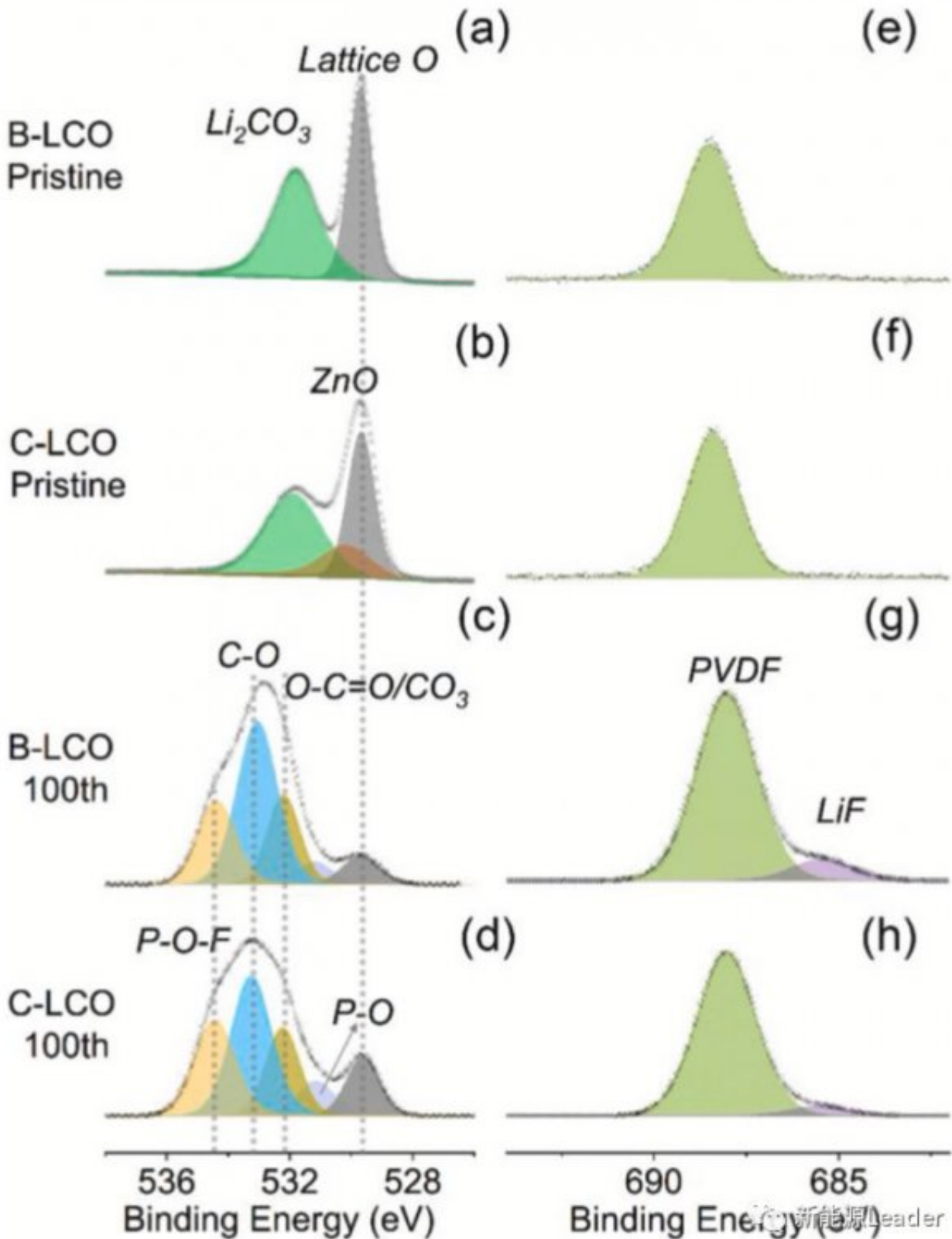
为了分析表面包覆层提升LCO材料高电压循环性能的作用机理，作者采用XPS工具分析了经过100次循环后的LCO材料的表面成分，其中在O 1s中在532.1eV和533.2eV附近的特征峰分别对应的为O-C=O/CO₃和含有C-O键的官能团，这些成分可能来自EC/DMC在LCO材料表面的分解。在531.2eV和534.2eV附近的特征峰对应的为P-O键（Li_xPO_y）和P-O-F键（Li_xPF_yO_z）。在F 1s中，685.6eV对应的为LiF，可能来自电解液中的HF与LCO的反应，在688eV的特征峰对应的为PVDF中的CF₂。

根据XPS分析结果，LCO材料经过循环的表面成分可以分为三大类：1) 电极自身成分，例如LCO和AZO中的晶格O、Co和Zn等；2) 正极界面膜中的屋脊成分，例如Li_xPO_y和LiF等；3) 正极界面膜的有机成分，例如C-O和O-C=O/CO₃等。

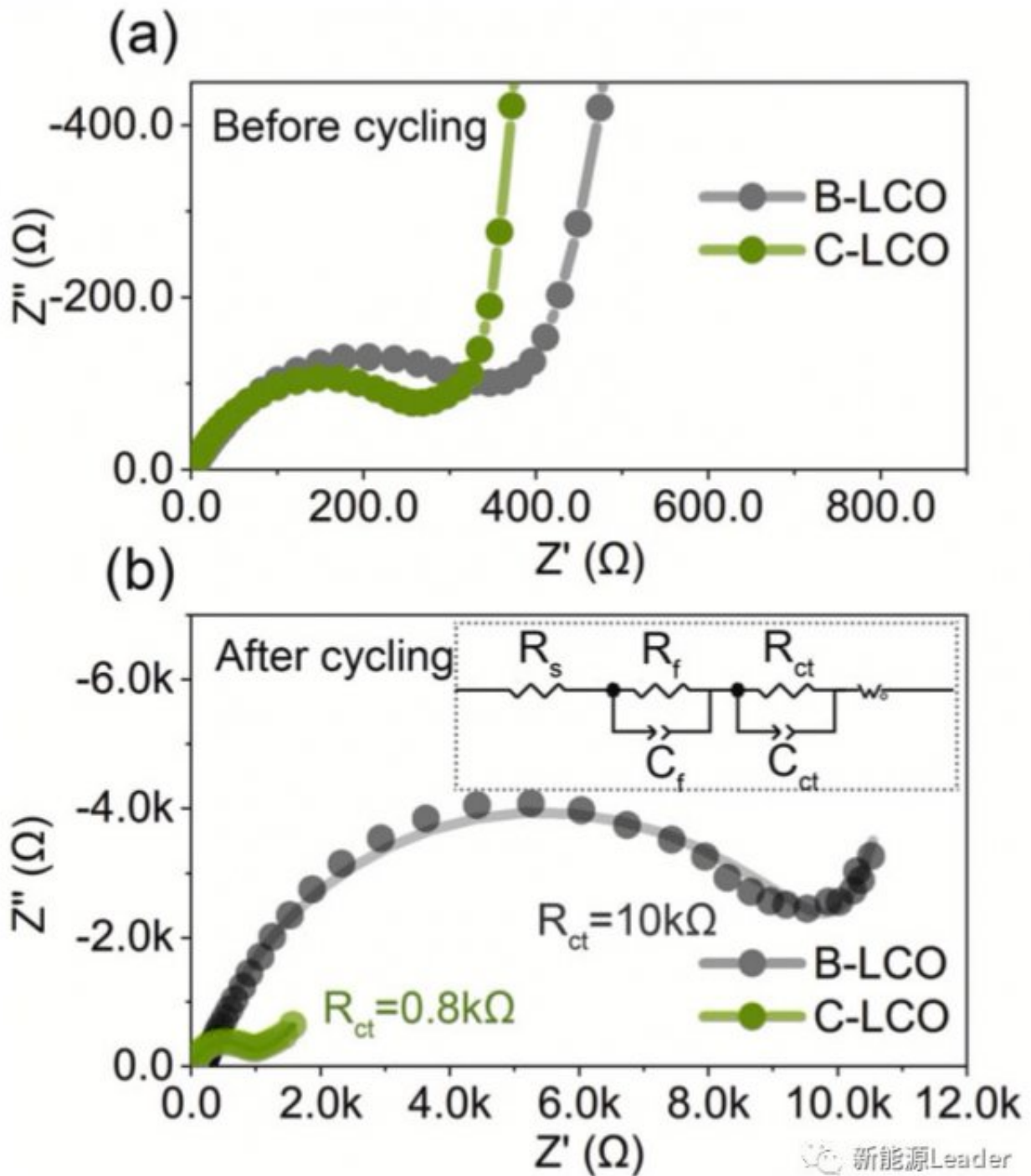
根据XPS的测试结果作者计算了正极界面膜中三种成分的比例（如下表所示），从表中可以看到经过包覆处理后的LCO材料表面的界面膜的厚度明显减小，这表明AZO表面包覆层能够有效的减少电解液在正极材料表面的分解。

Table 2
The results of quantitative analysis of XPS.

Cathode materials	Ratio of electrode components	Ratio of inorganic CEI	Ratio of organic CEI
B-LCO	10.80%	38.15%	51.05%
C-LCO	19.05%	36.25%	



下图为包覆后和未包覆的LCO材料在循环前后的交流阻抗图谱，从下图b中可以看到经过循环后，未包覆的LCO材料电荷交换阻抗出现了显著的升高，几乎达到了包覆处理的LCO材料的10倍，在高频区的界面膜阻抗上，未包覆的LCO材料为211.1 Ω ，而经过包覆处理的LCO材料则仅为41.8 Ω ，这表明表面包覆的LCO材料的界面膜更薄，也有效的减少了电极/电解液的界面副反应。



Kaihui Nie通过简单机械混合的方式在LCO材料颗粒的表面包覆了一层AZO材料，相比于常规的表面包覆材料，AZO材料具有极佳的电子导电性，因此不但有效的抑制了界面副反应的发生，还提升了LCO材料的倍率特性。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/159143.html>